

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040072810 A
 (43)Date of publication of application: 19.08.2004

(21)Application number: 1020030008453
 (22)Date of filing: 11.02.2003

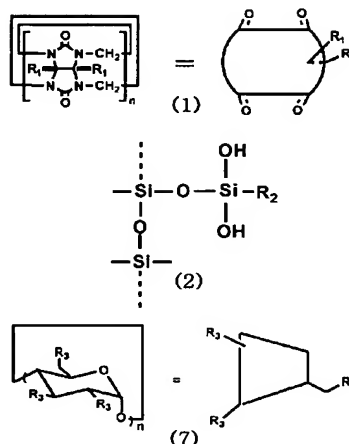
(71)Applicant: POSTECH FOUNDATION
 (72)Inventor: BALAJI, RENGARAJAN
 JUN, SANG YONG
 KIM, GI MUN
 KO, YEONG HO
 OH, DONG HYEON

(51)Int. Cl. C08G 77 /388

(54) CUCURBITURIL-BONDED SILICA GEL

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a silica gel covalent-bonded to cucurbituril or a silica gel covalent-bonded to the cucurbituril and cyclodextrin, which is used for a stationary phase of a column filler or a filter for removing pollution material. CONSTITUTION: The cucurbituril represented by the formula 1 is covalent-bonded to a modified silica gel represented by the formula 2. And the cucurbituril represented by the formula 1 and the cyclodextrin represented by the formula 7 are covalent-bonded to the modified silica gel represented by the formula 2. In the formula, n is an integer of 4-20, R1 is independently a C1-C20 alkenyloxy of which the terminal is an unsaturated bond, a carboxy alkylsulfanyloxy having a C1-C20 alkyl, a carboxy alkyloxy having a C2-C8 alkyl, an aminoalkyloxy having a C2-C8 alkyl, or a hydroxyalkyloxy having a C2-C8 alkyl, R2 is an alkylthiol having a C3-C8 alkyl, an alkyl amine having a C3-C8 alkyl, or an epoxy alkyloxy alkyl having a C3-C8 alkyl, an isocyanate having a C3-C8 alkyl, an isothiocyanate having a C3-C8 alkyl, and R3 is hydroxy, or an alkenyloxy having a C1-C20 substituted or unsubstituted alkyl.



copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20030211)
 Notification date of refusal decision (00000000)
 Final disposal of an application (registration)
 Date of final disposal of an application (20051024)
 Patent registration number (1005289590000)
 Date of registration (20051109)
 Number of opposition against the grant of a patent ()
 Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
 Number of trial against decision to refuse ()
 Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(5¹) Int. Cl.
C08G 77/388

(11) 공개번호
(43) 공개일자

10-2004-0072810
2004년08월19일

(21) 출원번호	10-2003-0008453
(22) 출원일자	2003년02월11일
(71) 출원인	학교법인 포항공과대학교 대한민국 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지
(72) 발명자	김기운 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 발라지렌가라잔 인도 경상북도포항시남구효자동산31포항공과대학교지능초분자연구단 오동현 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 고영호 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 전상용 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단
(74) 대리인	이영필 이해영
(77) 심사청구	있음
(54) 출원명	쿠커비투릴이 결합된 실리카 겔

요약

본 발명은 쿠커비투릴이 결합된 실리카 겔에 관한 것으로, 구체적으로는 대기나 수질오염물질을 제거하는데 유용하며, 생물학적 물질, 유기물질, 무기물질, 이온성 물질 등을 분리 및 정제하는데 이용할 수 있는 물질인 쿠커비투릴을 실리카 겔에 공유결합시킨 실리카 겔 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 쿠커비투릴이 결합된 실리카 겔에 관한 것으로, 구체적으로는 대기나 수질오염물질을 제거하는데 유용하며, 생물학적 물질, 유기물질, 무기물질, 이온성 물질 등을 분리 및 정제하는데 이용할 수 있는 물질인 쿠커비투릴을 실리카 겔에 공유결합시킨 실리카 겔 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 컬럼 충전제는 다양한 종류의 피측정 시료에 대하여 분리와 정제를 하는데 있어, 다양한 종류의 컬럼 정지상으로 이용되는 물질을 일컫는다. 현재까지 다양한 종류의 화합물들을 정지상인 실리카 겔에 결합시켜 얻어지는 다양한 종류의 컬럼충진제가 개발되어 왔다. 이중 대표적인 결합 물질로는 크라운에테르(한국특허 제0263872호)와 사이클로덱스트린(미국특허 4,539,399호) 등이 알려져 있다. 이들은 여러가지 유기화합물이나 이온화물에 대하여 선택적인 비공유 상호작용을 통해, 컬럼충진제의 정지상으로 이용되어 다양한 피측정 시료의 분리에 이용되고 있다.

또한 사이클로덱스트린과 유사하게, 쿠커비투릴이 동공의 친소수성 성질로 인해 다양한 화합물에 대해서 포집능력을 갖고 있다고 알려져 있다. 그러나 사이클로덱스트린과는 달리 쿠커비투릴은 동공 입구에 카르보닐 관능기들이 있어, 전하-극성 상호작용, 극성-극성 상호작용과 수소결합도 함께 작용하여 다양한 이온물질과 극성이 큰 물질에 대해서도 포집능력을 갖추게 된다. 따라서 쿠커비투릴은 기체화합물, 지방족화합물, 방향족화합물 등의 다양한 유기물질, 살충제, 제초제, 아미노산, 핵산, 이온화합물, 금속이온, 유기금속이온 등과 같이 다양한 종류의 화합물 등을 포집할 수 있는 능력을 갖고 있다(J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11316; 유럽특허 1094065; J. Org. Chem. 1986, 51, 1440).

호르스트그룹은(유럽특허 1210966 A1) 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린 등을 혼합한 물질을 이용하여 에어컨의 기체필터와 진공청소기 등의 필터 등에 이용될 수 있다고 보고하였다. 그러나 이와 같은 단순 혼합물의 경우에는 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린으로부터 오염물을 별도로 분리하기가 곤란하여 필터의 재생이 곤란해진다는 문제가 있다.

또한 일반적인 분리 및 정제방법에 있어서 상기 쿠커비투릴 또는 사이클로덱스트린을 사용하고자 하는 경우, 분리 및 정제하고자 하는 물질과 상기 쿠커비투릴 또는 사이클로덱스트린을 함께 혼합하여 이동상으로 첨가하게 되는데, 이 경우 오염물질을 포함한 상태에서 이들이 함께 이동상에 녹게 되므로 이동상으로부터 별도의 제거과정을 거치는 것은 매우 복잡한 문제가 된다.

따라서 쿠커비투릴 또는 사이클로덱스트린을 이동상의 용매에 녹지 않게 하여 별도의 제거과정이 불필요하며, 다양한 종류의 피검시료에 대한 선택적 분리 능력이 우수한 새로운 화합물이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔을 제공하는 것이다.

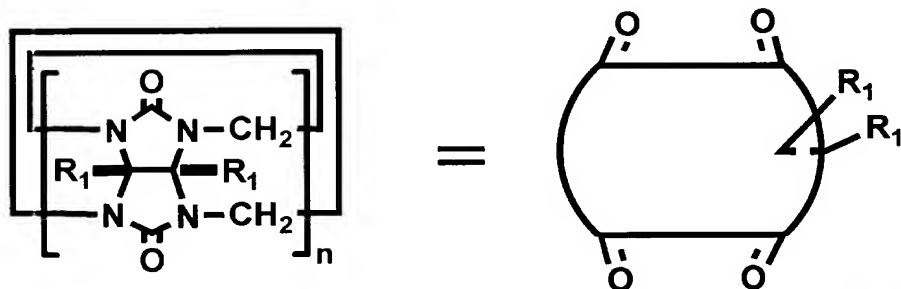
본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 채용한 컬럼 충전제 또는 필터를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

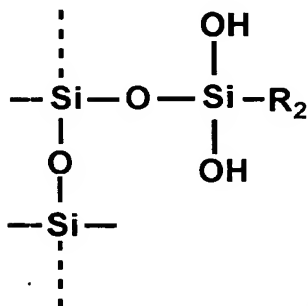
하기 화학식 1의 쿠커비투릴과 하기 화학식 2의 변형된 실리카 겔이 공유결합된 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 제공한다.

화학식 1



(식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 C1-C20의 알단이 불포화결합인 알케닐옥시기, C1-C20의 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C2-C8의 알킬기를 갖는 히드록시알킬옥시기를 나타낸다)

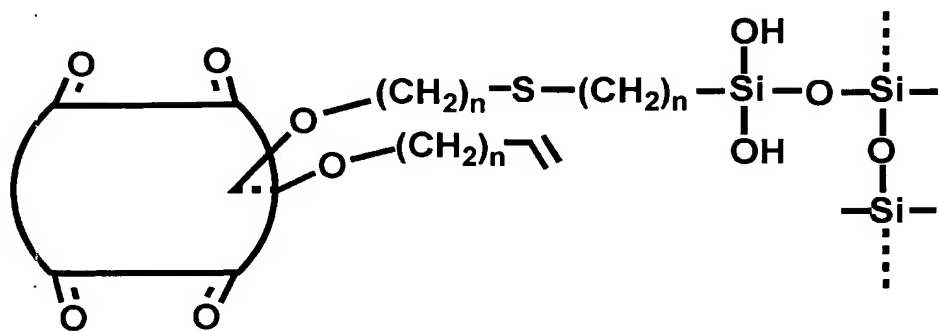
화학식 2



(식중 R_2 는 목적에 따라 다양한 작용기의 도입이 가능하다. 바람직하게는 C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬티올, C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬아민, 또는 C3-C8의 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시알킬, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소시아나이드, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소티오시아나이드를 나타낸다)

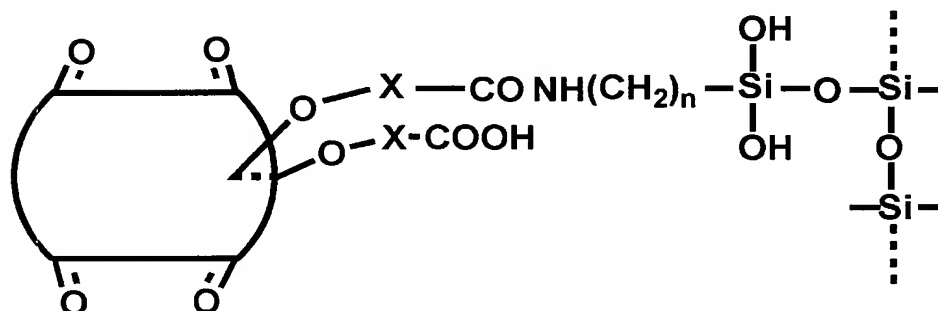
상기 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔로서는 하기 화학식 3 내지 6의 화합물이 바람직하다.

화학식 3



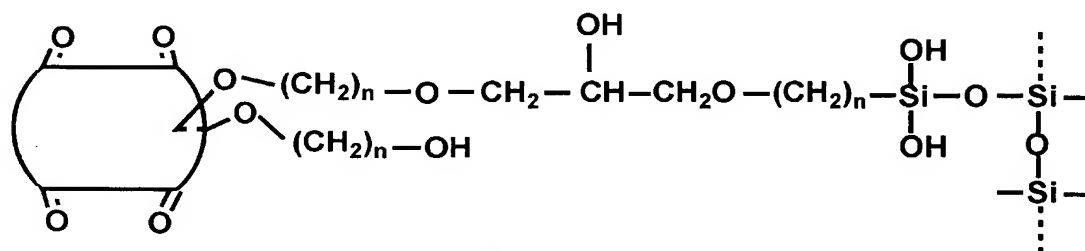
(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

화학식 4



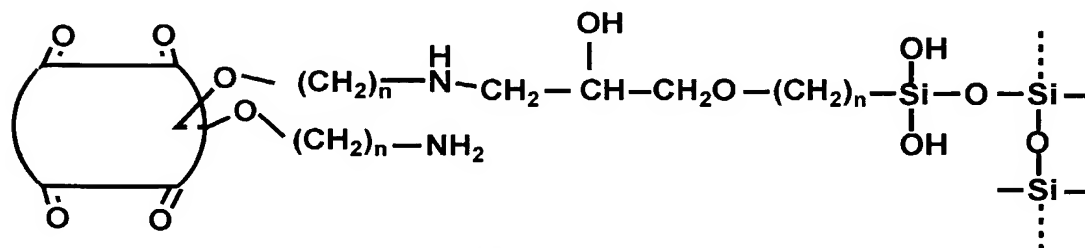
(식중 n 은 1 내지 20의 정수를 나타내며, X 는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 알킬설피도알킬기, 또는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타낸다)

화학식 5



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

화학식 6

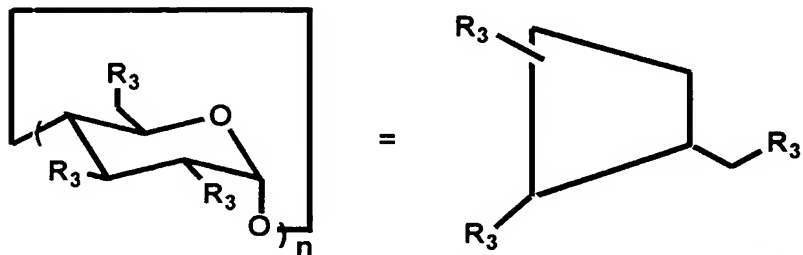


(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

상기 화학식 1의 쿠커비투릴 및 하기 화학식 7의 사이클로덱스트린이 상기 화학식 2의 변형된 실리카 겔에 공유결합된 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔을 제공한다.

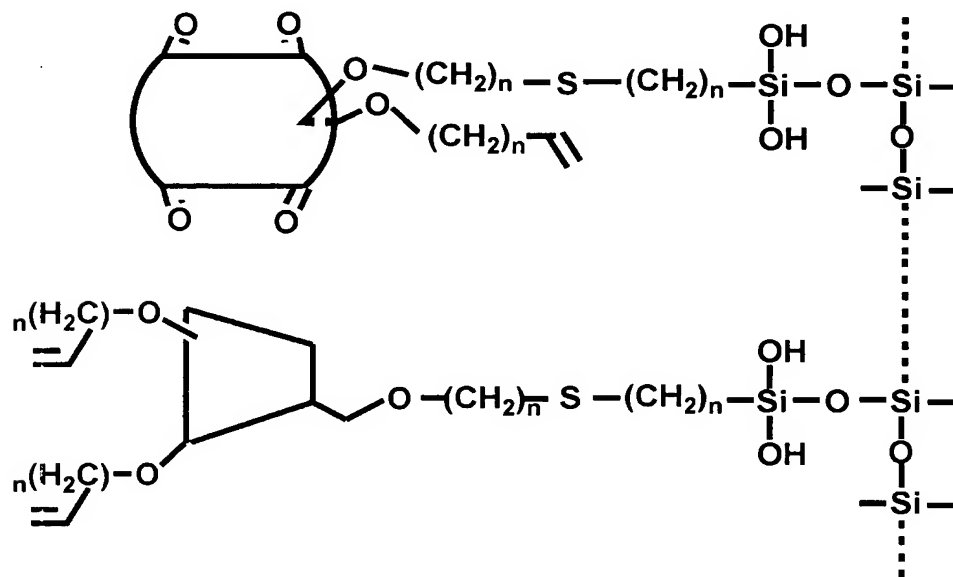
화학식 7



(식중 R₃는 히드록시기, 또는 C2-C8의 알킬기를 갖는 알케닐옥시기를 나타낸다)

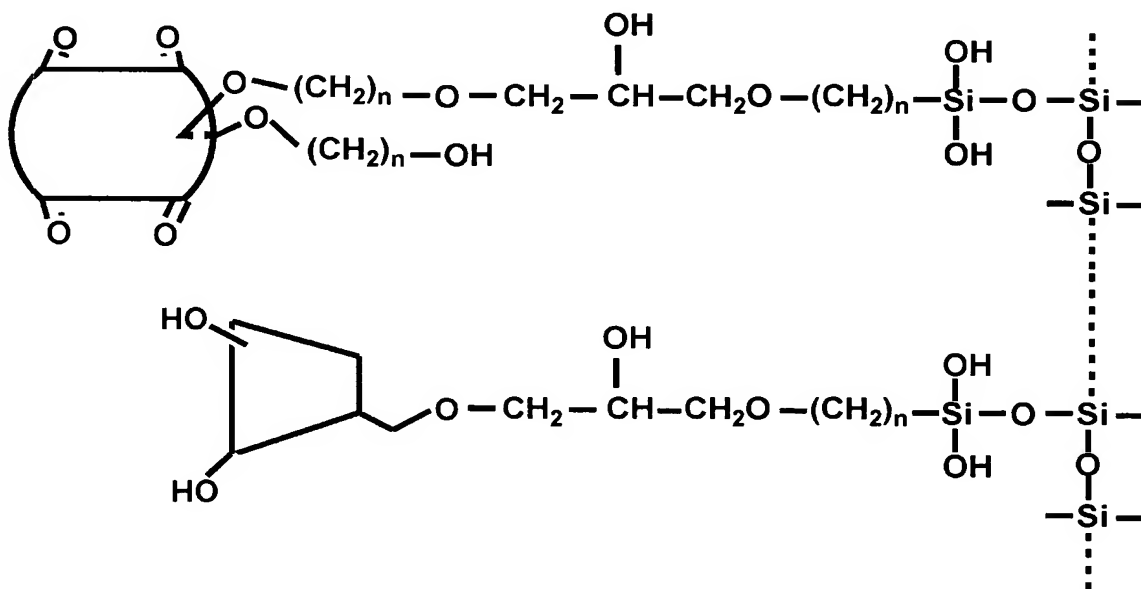
상기 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔로서는 하기 화학식 8 또는 9의 화합물이 바람직하다.

화학식 8



(식중 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

화학식 9



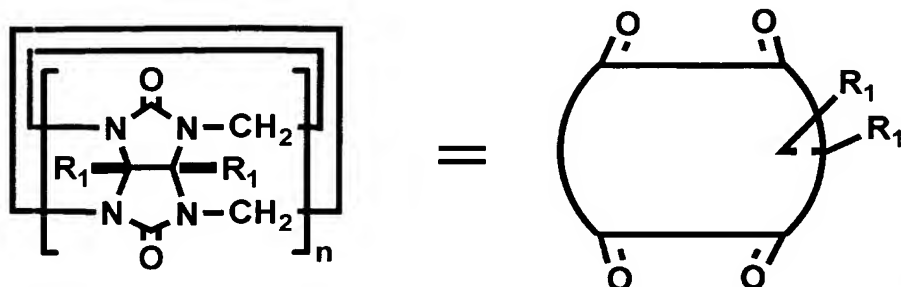
(식중 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 상기 쿠커비투릴 또는, 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 컬럼 충전제 또는 필터를 제공한다.

이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

본 발명은 쿠커비투릴이 실리카 겔에 공유결합될 수 있도록 적절한 작용기를 도입한 하기 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체를 사용하였다.

<화학식 1>

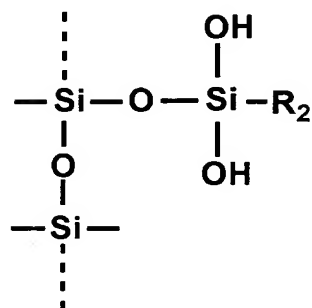


(식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 C1-C20의 말단이 불포화결합인 알케닐옥시기, C1-C20의 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C2-C8의 알킬기를 갖는 히드록시알킬옥시기를 나타낸다)

상기 화학식 1의 화합물을 합성하기 위한 원료인 히드록시쿠커비투릴과 그 모체인 쿠커비투릴은 본 출원인들에 의해 출원된 한국특허출원 02-68362호, 02-318호, 01-57573호, 01-39756호, 및 00-33026호에 그 구체적인 화합물의 구조 및 합성방법이 개시되어 있으며, 본 명세서에 그 전체적인 내용이 통합되어 있다.

상기 화학식 1의 쿠커비투릴 화합물은 다양한 말단기를 갖는 변형된 실리카 겔에 공유결합되어 목적하는 화합물을 형성하게 되며, 이를 위해 하기 화학식 2의 변형된 실리카 겔을 사용할 수 있다.

<화학식 2>



(식중 R_2 는 목적에 따라 다양한 작용기의 도입이 가능하다. 바람직하게는 C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬티올, C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬아민, 또는 C3-C8의 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시알킬, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소시아나염, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소티오시아나염을 나타낸다)

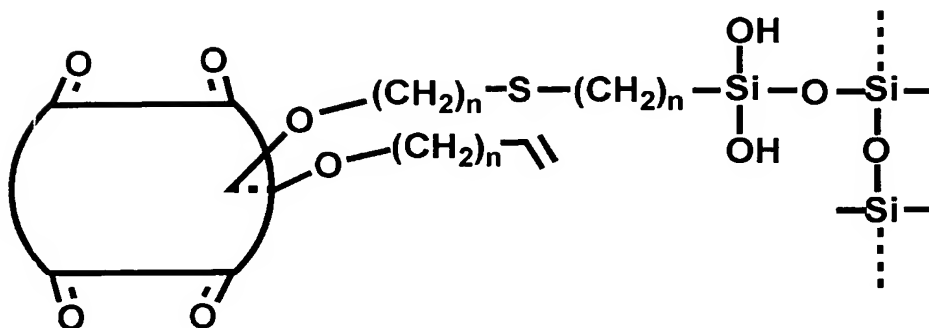
상기 화학식 2의 변형된 실리카 겔은 기존에 알려진 합성방법 (미국특허 4539399호; J. Chromatogr. 628(1993) 11.; Tetrahedron Lett. 26(1985) 3361)에 의해 제조할 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 2의 변형된 실리카 겔의 합성은 각각 말단에 티올, 아민, 에폭시 등의 작용기를 갖는 실란과 컬럼정제용 용도로 사용되는, 코팅이 되어 있지 않은 실리카 겔을 함께 반응시켜 합성할 수 있다.

상기와 같은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 및 화학식 2의 변형된 실리카 겔을 공유결합시켜 본 발명의 화합물인 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 합성할 수 있게 된다. 즉 말단 작용기에 카르복시산이나 아민, 히드록시 또는 알릴기가 치환된 화학식 1의 쿠커비투릴과, 말단에 아민, 에폭시 또는 티올기가 치환된 변형 실리카 겔을 반응시켜 결합을 형성하게 된다.

이와 같은 반응에 따라 얻어진 화합물의 예를 하기 화학식 3 내지 6에 각각 나타내며, 그 제조방법을 함께 설명한다.

<화학식 3>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

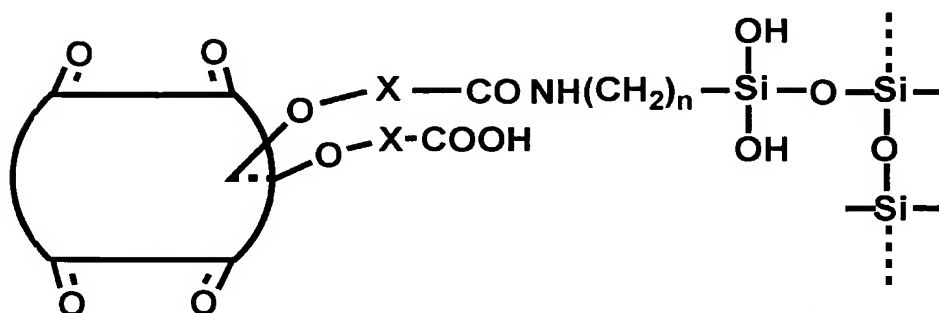
상기 화학식 3의 화합물은 설피도결합에 의해 쿠커비투릴과 실리카 겔을 공유결합시켜 얻어진 것으로서, 티올이 치환된 실리카 겔과 알케닐옥시쿠커비투릴과의 라디칼 반응을 통해 얻을 수 있다.

상기 라디칼 반응을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같지만, 상기 화합물의 제조방법이 이것만으로 한정되는 것은 아니다.

- 1) 알케닐옥시쿠커비투릴을 유기용매, 예를 들어 클로로포름과 메탄올 용매에 녹이는 단계;
- 2) 촉매량의 AIBN (2,2-아조비스이소부티로나이트릴)을 넣고 수정관을 반응용기로 사용하는 단계;
- 3) 티올이 치환된 실리카 겔을 반응용액에 가하는 단계;
- 4) 질소나 아르곤을 반응용액에 흘려주어 잔존하는 산소를 제거하는 단계;
- 5) 자외선 조사기에 반응용기를 수일간, 예를 들어 3일간 방치하는 단계;
- 6) 과량의 유기용매를 사용하여 반응용액을 세척한 후, 여과하여 쿠커비투릴이 설피도기로 연결된 실리카 겔을 얻는 단계.

상기 방법중 자외선 조사를 사용하는 대신 80 내지 120℃ 사이의 열을 가하여 쿠커비투릴이 설피도 결합으로 연결된 실리카 겔을 얻는 것도 가능하다.

<화학식 4>



(식중 n 은 1 내지 20의 정수를 나타내며, X 는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 알킬설피도알킬기, 또는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타낸다)

상기 화학식 4의 화합물은 아마이드결합에 의해 쿠커비투릴과 실리카 겔을 공유결합시켜 얻어진 것으로서, 카르복실산이 치환된 쿠커비투릴과 아민기가 치환된 실리카 겔과의 아마이드결합이 형성되면서 얻어질 수 있다.

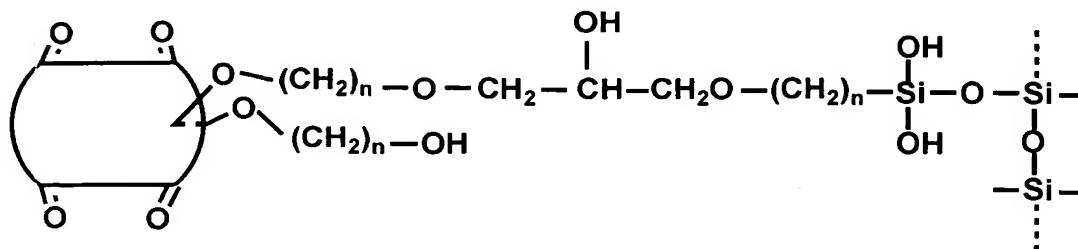
보다 구체적으로, 상기 화학식 4의 화합물은 다음과 같은 방법에 의해 얻어질 수 있지만, 이것은 예시적인 것에 불과하며 이와 같은 방법만으로 한정되는 것은 아니다.

- 1) 카르복실산이 치환된 쿠커비투릴을 증류한 디메틸포름아미드에 녹인 후 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보이미드하이드로클로라이드와 N -하이드록시석신이미드 또는 N,N -디메틸아세트아미드를 가하는 단계;

2) 아미노기가 치환된 실리카 겔을 위 용액에 넣고 상온에서 12시간 이상 교반하는 단계;

3) 물과 유기용매를 사용하여 실리카 겔을 세척 후 건조하여 쿠퍼비투릴이 아미드결합에 의해 연결된 실리카 겔을 얻는 단계.

<화학식 5>



(식중 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

상기 화학식 5의 화합물은 에테르 결합에 의해 쿠퍼비투릴과 실리카 겔을 공유결합시켜 얻어진 것으로서, 히드록시기가 치환된 쿠퍼비투릴과 에폭시기가 치환된 실리카 겔의 친핵성 치환반응을 통해 얻어질 수 있다.

상기 친핵성 치환반응은 다음과 같다.

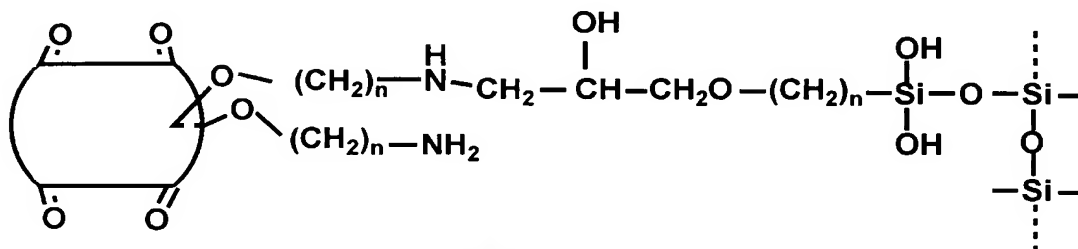
1) 알단에 히드록시기를 갖는 히드록시알킬옥시쿠퍼비투릴을 디메틸포름아미드용매에 가하는 단계;

2) 에폭시기가 치환된 실리카 겔과 촉매량의 삼염화붕소를 서서히 가하는 단계;

3) 상온에서 1 내지 24시간 정도 교반한 후 85℃에서 추가적으로 1 내지 24시간 동안 교반하는 단계;

4) 물과 유기용매로 실리카 겔을 세척한 후, 건조하여 목적물인 쿠퍼비투릴이 에테르기로 연결된 실리카 겔을 합성하는 단계.

<화학식 6>



(식중 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

상기 화학식 6의 화합물은 아미도결합을 통해 쿠퍼비투릴과 실리카 겔을 공유결합시켜 얻어진 것으로서, 아민이 치환된 쿠퍼비투릴과 에폭시기가 치환된 실리카 겔의 친핵성 치환 반응을 통하여 얻어질 수 있다.

상기 알단에 에폭시기가 치환된 실리카 겔과 알단에 아미노기를 갖는 아미노알킬옥시쿠퍼비투릴이 친핵성 치환반응을 통해 연결된 실리카 겔의 제조방법은 다음과 같다.

1) 알단에 아미노기를 갖는 아미노알킬옥시쿠퍼비투릴을 포스페이트 버퍼용액(pH 7 내지 10)에 가하는 단계;

2) 에폭시기가 치환된 실리카 겔을 상기 반응 용액에 가하는 단계;

3) 상온에서 1시간 내지 24시간 동안 교반하는 단계;

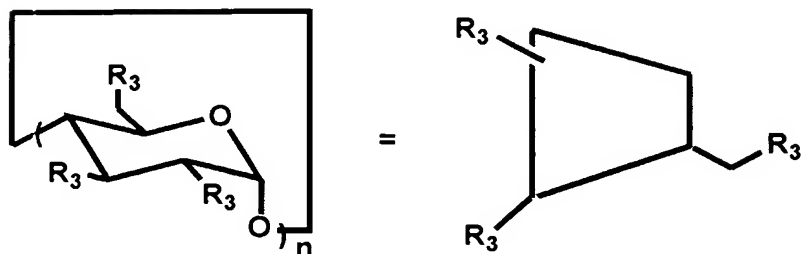
4) 물과 유기용매로 실리카 겔을 세척한 후 건조하여 목적물인 쿠퍼비투릴이 아미노기로 연결된 실리카 겔을 합성하는 단계.

본 발명의 화합물인 쿠퍼비투릴이 공유결합으로 연결된 실리카 겔은 반응용매와 물과 다양한 유기용매로 충분히 세척하여 반응하지 않고 남아 있는 불순물을 제거한 후 건조 및 정제 단계를 더 거치는 것이 보다 바람직하다.

본 발명은 또한 상기와 같이 쿠퍼비투릴 유도체가 단독으로 실리카 겔에 공유결합되어 있는 화합물 외에도 사이클로덱스트린이 더 공유결합되어 있는 화합물을 제공한다.

즉 상기 화학식 1의 쿠퍼비투릴 유도체 및 하기 화학식 7의 사이클로덱스트린을 함께 상기 화학식 2의 변형된 실리카 겔에 공유결합시켜 얻어지는 쿠퍼비투릴 및 사이클로덱스트린이 함께 공유결합된 실리카 겔을 제공한다.

<화학식 7>



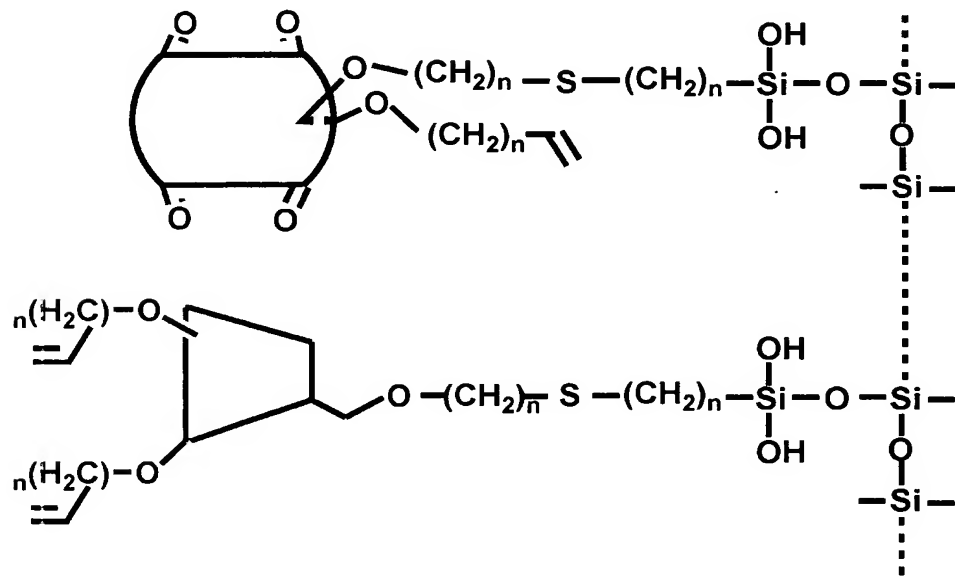
(식중, n 은 6 내지 8의 정수이며, R_3 는 히드록시기 또는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 알케닐옥시를 나타낸다)

상기 화학식 7의 사이클로덱스트린으로서는 알파사이클로덱스트린, 베타사이클로덱스트린 또는 감마사이클로덱스트린을 예로 들 수 있으며, 이들 사이클로덱스트린은 그대로 사용하거나, 말단에 알케닐기를 도입하여 사용하는 것도 가능하다.

말단에 알케닐옥시기가 도입된 사이클로덱스트린은 상기 화학식 7의 화합물에서 R_3 가 히드록시기인 사이클로덱스트린을 알케닐할라이드의 알킬화 반응을 통하여 합성할 수 있다. 이와 같은 알케닐옥시기의 예로서는 프로필렌옥시기 또는 부테닐옥시기를 예로 들 수 있다.

상기 본 발명의 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 함께 공유결합된 실리카 겔의 예로서는 하기 화학식 8 또는 9의 화합물을 예로 들 수 있다.

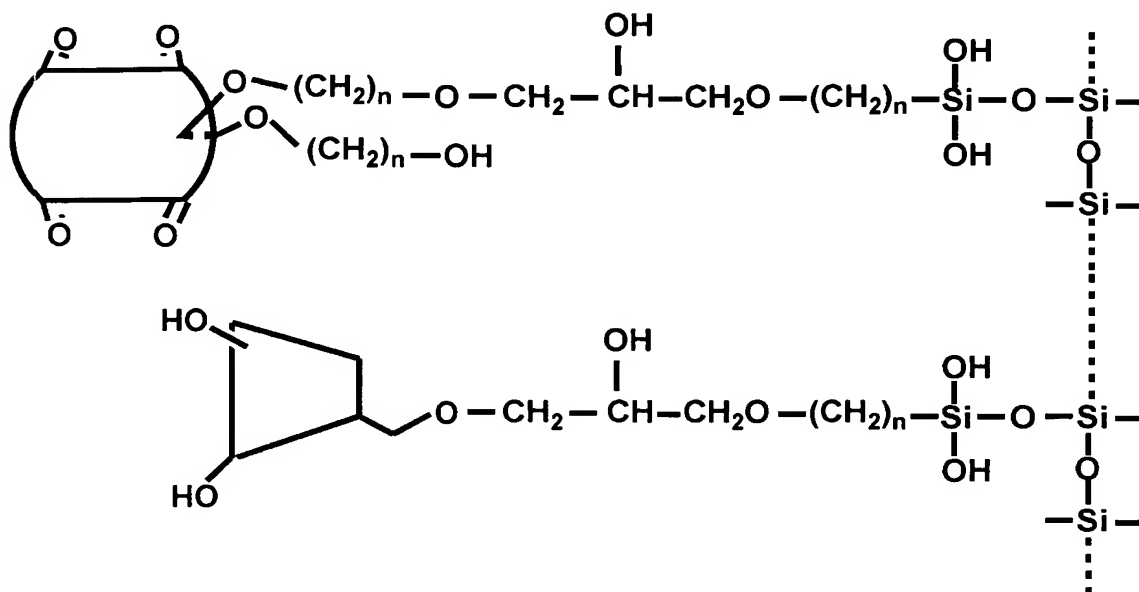
<화학식 8>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

상기 화학식 8의 화합물은 상기 화학식 1의 쿠커비투릴과 화학식 3의 사이클로덱스트린의 유도체를 함께 변형된 실리카 겔에 설피도결합으로 연결하여 얻어진 것으로서, 알릴옥시쿠커비투릴과 알릴사이클로덱스트린을 티올이 치환된 실리카 겔과의 라디칼 반응을 통하여 합성할 수 있다. 이와 같은 라디칼 반응은 이미 화학식 3의 화합물의 제조방법에서 상술한 바와 같다.

<화학식 9>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

상기 화학식 9의 화합물과 같이 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 모두 에테르 결합으로 연결된 실리카 겔의 합성을 위해서는 말단에 하이드록시기를 갖는 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린을 글리시덱사프로필실리카 겔과 같은 에폭시기가 치환된 실리카 겔과 함께, 예를 들어 삼염화붕소를 촉매량 사용하여 합성할 수 있다. 이와 같은 방법은 상기 화학식 6의 화합물의 제조방법에서 설명한 바와 같다.

상기와 같이 합성된 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔; 또는 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔은 컬럼 충전제 또는 필터로서 유용하게 사용될 수 있다.

구체적으로는, 쿠커비투릴 및/또는 사이클로덱스트린의 유도체 등을 실리카 겔에 결합시켜 합성한 상기 화학식 3 내지 6의 화합물 또는 화학식 8 또는 9로 표시되는 화합물을 이용하여 새로운 컬럼충진제를 제조하여, HPLC, GC, SFC, CE, CEC 등과 같은 현대 분리기술에 사용함으로써 생물학적으로 중요한 아미노산, 단백질, 핵산, 비대칭적인 광학 또는 비광학활성물질,약품, 이온물질, 아민, 기체화합물 등과 같은 다양한 화합물을 효율적으로 분리하는 것이 가능해진다.

컬럼 크로마토그래피는 일반적으로 컬럼 충전제인 정지상으로 컬럼용 실리카 겔을 그대로 사용하거나 용도에 맞게 변형시킨 실리카 겔을 사용한다.

본 발명에서 합성한 쿠커비투릴이나 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 함께 실리카 겔에 공유결합으로 연결된 변형 실리카 겔의 경우, 다양한 종류의 유기분자와 금속이온, 이온성물질, 생물학적으로 유용한 분자들과 좋은 결합능력을 갖추고 있는 고리화합물들이 실리카 겔에 연결되어 있으므로 이러한 화합물들을 분리, 정제하는 기술에 유용하게 사용될 수 있다. 즉 본 발명에서 합성한 실리카 겔을 다양한 종류의 컬럼의 정지상인 컬럼충진제로 사용하게 되면 우수한 분리능력을 갖춘 컬럼크로마토그래피를 제조하는 것이 가능해진다.

본 발명은 상술한 쿠커비투릴이나 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 함께 공유결합으로 연결된 실리카 겔을 이용하여 생태학적으로 심각한 환경 오염 물질 등인 방향족 화합물, 염료, 중금속 이온 등과 같은 물이나 대기에서의 오염물질을 제거하는 필터로 유용하게 사용할 수 있다.

본 발명에서 치환기로서 사용되는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기로서는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로

필, 부틸, 펜틸, 옥틸, 데실 등을 예로 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 12개의 알킬, 더욱 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 6개의 알킬기가 좋다. 이들 알킬기 중의 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 또는 니트로기로 치환될 수 있다.

실시에

이러한 본 발명의 목적과 상세한 기술은 이에 대한 보편적인 이해와 지식을 갖추고 있는 사람이라면 아래에 청구사항과 그림을 통해 폭넓은 응용범위와 내용을 파악할 수 있으리라 믿는다.

실시에 1: 쿠커비투릴이 설피도결합으로 연결된 실리카 겔의 합성

1g의 알릴옥시쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 알릴옥시기인 화합물)을 클로로포름과 메탄올(70:30)의 혼합용액에 녹인 후 2g의 티올로 치환된 실리카 겔(화학식 2에서 R2가 프로필티올기인 실리카 겔)과 AIBN(2,2-아조비스이소부티로나이트릴) 10mg을 가하였다. 수정관에 담아 질소를 흘려주어 산소를 제거한 후, 300nm의 자외선을 3일간 조사하여 주었다. 반응 종료 후 디메틸설파이드, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 메탄올, 아세톤 등으로 세척한 후, 12시간 동안 60℃에서 건조하여 쿠커비투릴이 설피도결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

^{13}C -CP MAS: δ = 154.7, 134.1, 117.4, 98.4, 68.3, 52.6 29.0, 43.8, 35.0, 24.8, 13.5.

실시에 2: 쿠커비투릴이 아마이드 결합으로 연결된 실리카 겔의 합성

1g의 카르복실산이 치환된 쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 카르복시메틸설파닐프로필옥시기인 쿠커비투릴)을 디메틸포름아미드 50mL에 녹인 후, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드 하이드로클로라이드(EDAC) 150mg과 N-하이드록시석신아미드 3mg을 넣어주었다. 이 용액에 2g의 아미노기가 치환된 실리카겔(화학식 2에서 R₂가 3-아미노프로필기인 실리카겔)을 넣어준 후 12시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 종결된 후 디메틸포름아미드, 메탄올, 물, 아세톤으로 순차적으로 세척한 후 60℃에서 12시간 동안 건조하여 쿠커비투릴이 아마이드 결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

^{13}C -CP MAS: δ = 176.4, 155.1, 98.6, 66.4, 44.1, 31.3, 23.7, 11.6.

실시에 3: 쿠커비투릴이 에테르결합으로 연결된 실리카 겔의 합성

1g의 2-히드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 2-히드록시에틸옥시기인 쿠커비투릴)과 글리시독시프로필실리카 겔(화학식 2에서 R2가 글리시독시프로필기인 실리카 겔) 2g을 DMF 40mL에 넣은 후 삼염화붕소(BF₃·Et₂O)를 촉매량 가하였다. 상온에서 2시간 교반후 85℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 디메틸포름아미드, 클로포름, 메탄올, 물, 아세톤으로 세척한 후 60℃에서 12시간 동안 건조하여, 쿠커비투릴이 에테르결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

^{13}C -CP MAS: δ = 156.3, 96.5, 74.4, 68.3, 52.0, 46.1, 39.5, 23.6, 9.1.

실시에 4: 쿠커비투릴이 아미노결합으로 연결된 실리카 겔의 합성

1g의 2-아미노에틸옥시쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 2-아미노에틸옥시기인 쿠커비투릴)과 글리시독시프로필실리카 겔(화학식 2에서 R2가 글리시독시프로필기인 실리카 겔) 2g을 포스페이트 버퍼용액(pH 8.8)에서 12시간 교반하였다. 반응이 종료된 후, 실리카 겔을 필터로 걸러 주고, 0.2N HCl 용액 10mL을 실리카 겔에 가한 후, 30분간 교반하였다. 실리카 겔은 물과 아세톤, 메탄올로 세척한 후, 60℃에서 12시간 동안 건조하여 쿠커비투릴이 아미노 결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

실시에 5: 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린을 설피도결합으로 연결한 실리카 겔의 합성

알릴옥시쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 알릴옥시기인 쿠커비투릴)과 2,3,6,알릴옥시-β-사이클로덱스트린을 200mL의 클로포름과 메탄올(30:70)의 혼합용액에 넣어준 후, 티올로 치환된 실리카 겔(화학식 2에서 R2가 프로필티올기인 실리카 겔) 4g을 넣어 준 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 설피도결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

^{13}C -CP MAS: δ = 154.0, 136.4, 117.0, 101.4, 97.4, 87.5, 82.1, 72.8, 42.4, 37.6, 32.2, 24.4, 13.0.

실시에 6: 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 에테르결합으로 연결된 실리카 겔의 합성

2-히드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴(화학식 1에서 R1이 2-히드록시에틸옥시기인 쿠커비투릴)과 β-사이클로덱스트린을 각각 1g 사용하고 글리시독시프로필실리카 겔(화학식 2에서 R2가 글리시독시프로필기인 실리카 겔) 1g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 같은 방법으로 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 에테르결합으로 연결된 실리카 겔을 합성하였다.

^{13}C -CP MAS: δ = 156.4, 103.2, 85.0, 81.6, 79.4, 77.1, 74.4, 68.3, 52.0, 46.1, 39.5, 23.6, 9.1.

상기 실시예에서 몇가지 특정 결합에 대한 예만 보여주었으나, 유기화학에 대한 이해를 하는 당업자들이라면 보다 다양한 종류의 결합을 통해 보다 다양한 쿠커비투릴이나 쿠커비투릴과 사이클로덱스트린이 실리카 겔에 연결된 합성이 가능함을 본 발명에서 기술한 사례를 통해 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

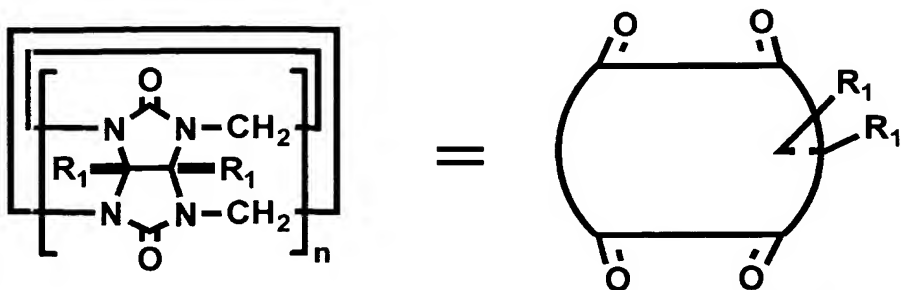
본 발명의 쿠커비투릴 및/또는 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔은 단순한 혼합물에 비해 공유결합으로 고체 지지체에 결합됨으로써 균일한 환경의 쿠커비투릴이 함유된 지지체의 재생산이 가능하며, 정지상에 함께 녹아 들어가지 않아 분리가 용이하므로 보다 효과적으로 이용될 수 있으며, 공유결합을 형성하면서 다양한 종류의 결합길이와 결합에 포함된 작용기의 종류에 따라 다양한 피측정 시료에 대한 뛰어난 선택적 분리능력을 갖도록 조절할 수 있게 된다. 따라서 쿠커비투릴이 결합된 실리카 겔과 같은 고체상 또는 사이클로덱스트린과 쿠커비투릴이 함께 결합된 실리카 겔과 같은 고체상의 개발은 물질의 분리와 정제기술에 있어서 다양한 종류의 컬럼충진제의 정지상, 각종 오염물질제거 필터 등과 같은 다양한 종류의 응용 가능성을 갖게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

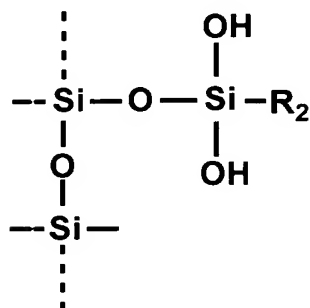
하기 화학식 1의 쿠커비투릴과 하기 화학식 2의 변형된 실리카 겔이 공유결합된 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔.

<화학식 1>



(식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 C1-C20의 말단이 불포화결합인 알케닐옥시기, C1-C20의 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C2-C8의 알킬기를 갖는 히드록시알킬옥시기를 나타낸다)

<화학식 2>

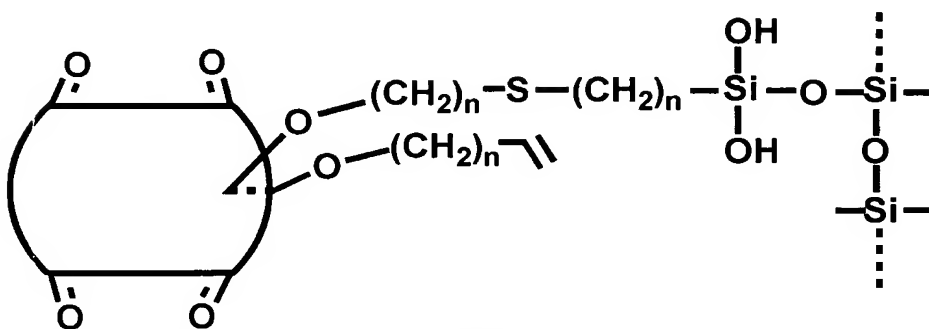


(식중 R_2 는 C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬티올, C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬아민, 또는 C3-C8의 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시알킬, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소시아염, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소티오시아염을 나타낸다)

청구항 2.

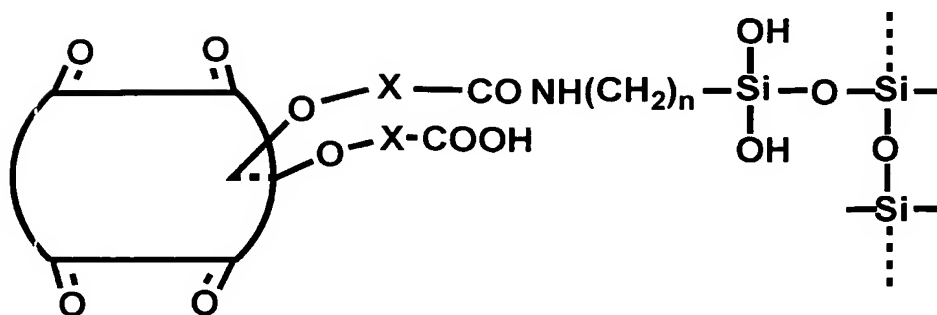
제1항에 있어서, 상기 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔이 하기 화학식 3 내지 6의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔.

<화학식 3>



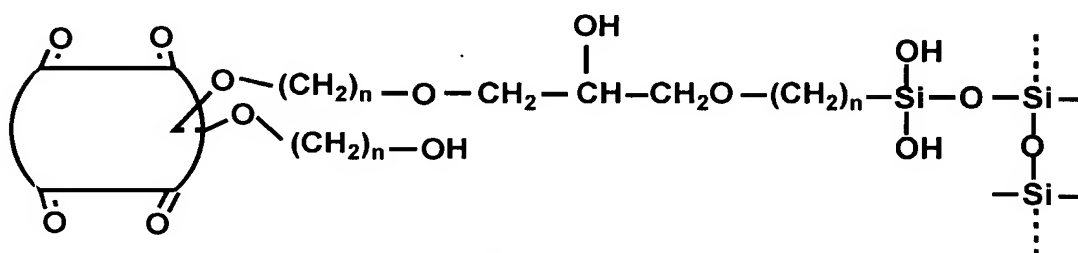
(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

<화학식 4>



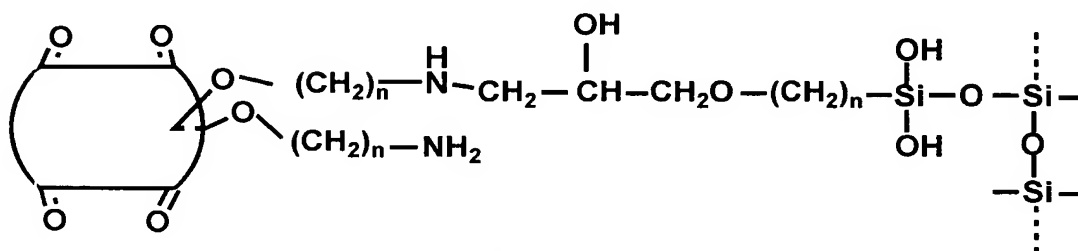
(식중 n 은 1 내지 20의 정수를 나타내며, X 는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 알킬설피도알킬기, 또는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타낸다)

<화학식 5>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

<화학식 6>

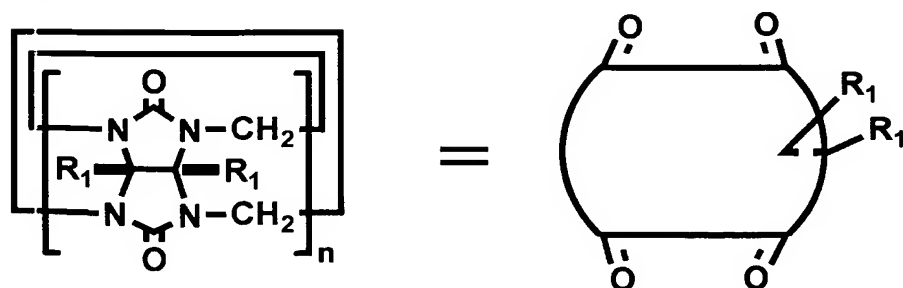


(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다)

청구항 3.

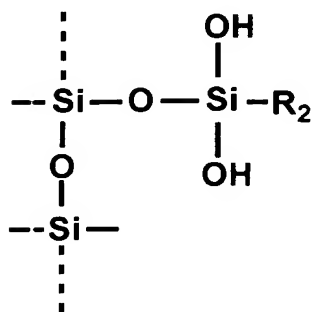
하기 화학식 1의 쿠커비투릴 및 하기 화학식 7의 사이클로덱스트린이 하기 화학식 2의 변형된 실리카 겔에 공유결합된 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔.

<화학식 1>



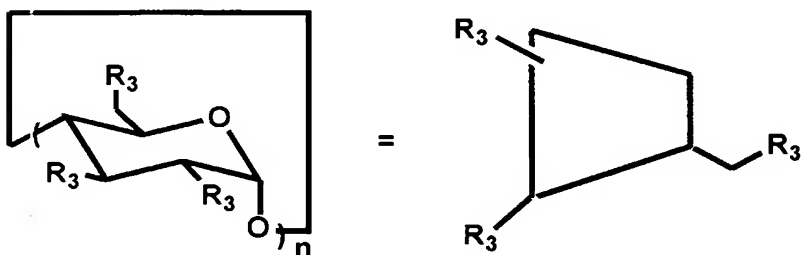
(식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 C1-C20의 알단이 불포화결합인 알케닐옥시기, C1-C20의 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C2-C8의 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C2-C8의 알킬기를 갖는 히드록시알킬옥시기를 나타낸다)

<화학식 2>



(식중 R_2 는 C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬티올, C3-C8의 알킬기를 갖는 알킬아민, 또는 C3-C8의 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시알킬, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소시아염, C3-C8의 알킬기를 갖는 이소티오시아염을 나타낸다)

<화학식 7>

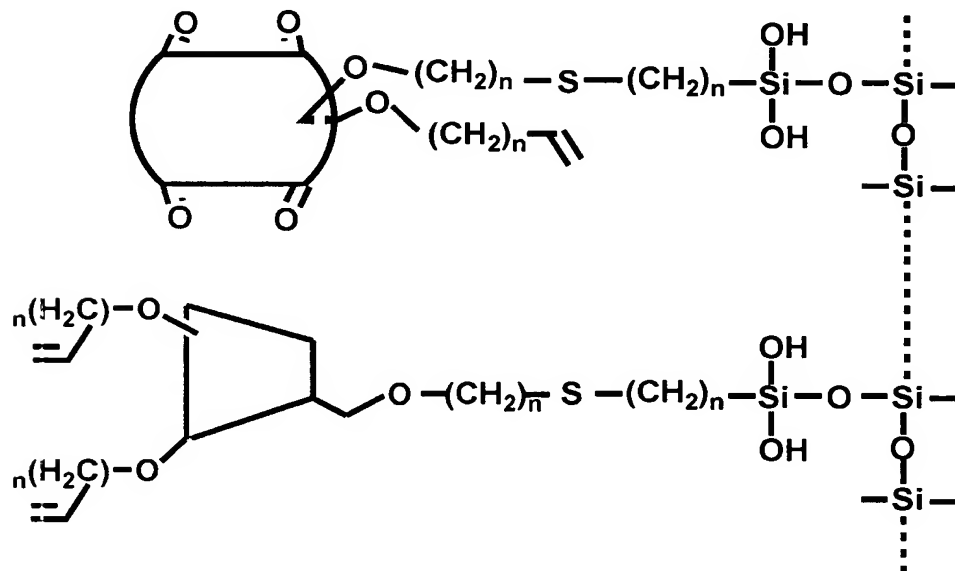


(식중 R_3 는 히드록시기, 또는 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 알케닐옥시기를 나타낸다)

청구항 4.

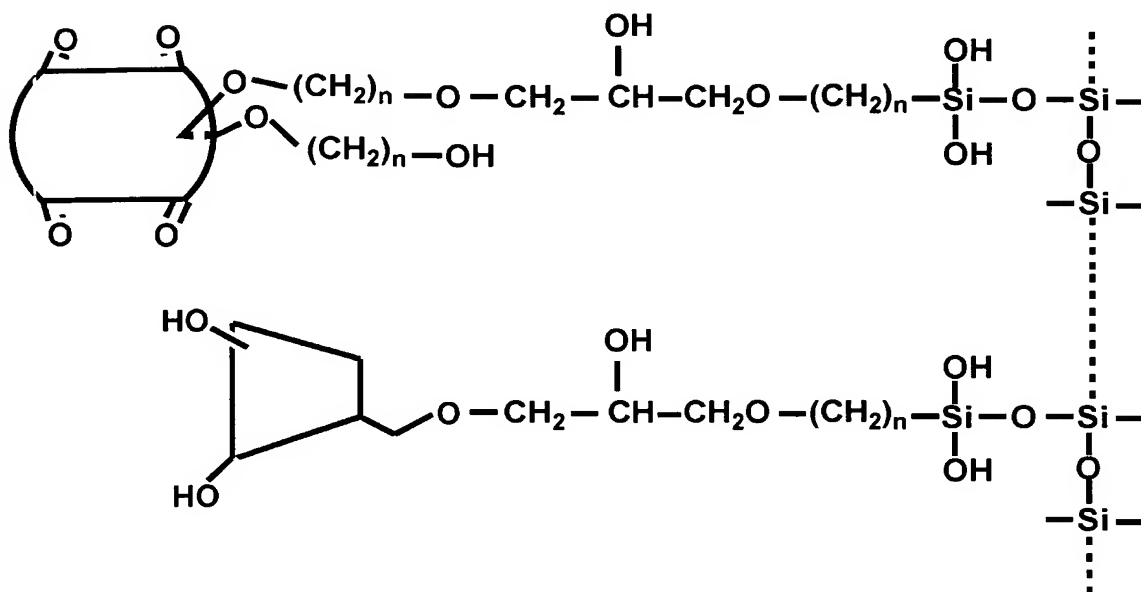
제3항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔이 하기 화학식 8 또는 9의 화합물인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔.

<화학식 8>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

<화학식 9>



(식중 n 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

- 청구항 5.
제1항 또는 제2항에 따른 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 채용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 컬럼 충전제.
- 청구항 6.
제3항 또는 제4항에 따른 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔을 채용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 컬럼 충전제.
- 청구항 7.
제1항 또는 제2항에 따른 쿠커비투릴이 공유결합된 실리카 겔을 채용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 필터.
- 청구항 8.
제3항 또는 제4항에 따른 쿠커비투릴 및 사이클로덱스트린이 공유결합된 실리카 겔을 채용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 필터.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.